





پایان نامه جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد در رشته مهندسی بهداشت محیط

عنوان: بررسی کارایی فرآیند نانو/ پرسولفات (nZVI / PS) در حذف مترونیدازول از محیط‌های آبی

محل انجام پژوهش: آزمایشگاه شیمی و میکروبیولوژی محیط

استاد راهنما: دکتر کوروش رحمانی

استاد مشاور: مهندس مهدی فضل زاده

نگارنده: اصغر حمزه زاده

شماره پایان نامه: 4

تاریخ تصویب پایان نامه: 95/01/25

تاریخ دفاع پایان نامه: 96/08/10

هزینه این پایان‌نامه از محل اعتبار طرح تحقیقاتی مصوب شماره 2/9507 تأمین شده است و کلیه حقوق این پایان‌نامه برای معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی اردبیل محفوظ است.

تقدیم به:

پدر و مادر و همسر عزیزم

و

به تمام جویندگان دانش و معرفت

سپاس ایزد منان را که

به من این فرصت را داد تا به این مرحله از علم رسیده و  
از هیچ محبتی دریغ نکرد و در تمام مراحل زندگی ام مرا  
قوت قلب بود.

با تشکر و سپاس فراوان از:  
اساتید و کارشناسان محترم گروه مهندسی بهداشت  
محیط

استاد راهنمای محترم:

جناب آقای دکتر کوروش رحمانی

استاد مشاور گرامی:

جناب آقای مهندس مهدی فضل زاده

مدیر گروه گرامی:

جناب آقای دکتر سیداحمد مختاری

و دوست عزیزم:

جناب آقای دکتر یوسف پور عشق

## بررسی کارایی فرآیند نانو/ پرسولفات (nZVI / PS) در حذف مترونیدازول از محیط‌های آبی

### چکیده

**مقدمه:** محصولات دارویی به‌ویژه آنتی‌بیوتیک‌ها از جمله آلاینده‌های نوپدید می‌باشند که به دلیل خاصیت تجمع‌ی، اثرات سوء مختلف و ایجاد مقاومتهای دارویی، نگرانی‌های عمده‌ای را در کنترل محیط‌زیست ایجاد نموده‌اند. ازاین‌رو هدف این پژوهش، بررسی راندمان حذف مترونیدازول (MTZ) از محیط‌های آبی با استفاده از فرایند نانو/ پرسولفات (nZVI / PS)، سمیت ورودی و خروجی راکتور و نیز بررسی محصولات جانبی حاصل از واکنش تعیین گردید.

**روش کار:** این مطالعه تجربی در مقیاس آزمایشگاهی و در سیستم بسته انجام گرفت. در این مطالعه تأثیر فاکتورهایی مثل pH محلول (۱۱-۳)، زمان واکنش (۵-۱۵۰ دقیقه)، دوز نانوذر (۰/۰۲۵-۲ گرم در لیتر)، غلظت پرسولفات (۰/۱-۳/۳۳ میلی مول) و غلظت اولیه مترونیدازول (۱-۱۲۰ میلی‌گرم در لیتر) بر روی راندمان حذف مورد مطالعه قرار گرفتند. سنجش میزان مترونیدازول با استفاده از دستگاه HPLC صورت گرفت.

**نتایج:** نتایج این مطالعه نشان داد که نانو ذرات تولیدی با روش سنتز سبز دارای ابعاد زیر ۱۰۰ نانومتر می‌باشد. بیشترین راندمان حذف مترونیدازول در pH بهینه ۳ به دست آمد. همچنین نتایج نشان داد که در زمان تماس ۳۰ دقیقه و غلظت اولیه مترونیدازول ۲۵ میلی‌گرم در لیتر راندمان حذف برابر ۹۰/۳ درصد می‌باشد. دوز بهینه و اقتصادی کاتالیز حاصل از سنتز سبز برابر با ۰/۵ گرم در لیتر و پرسولفات نیز برابر با ۱/۸۵ میلی مول به دست آمد. همچنین در کروماتوگرام حاصل از دستگاه LC-MS تعداد ۷ جرم (محصول جانبی) مشاهده شد. طی انجام تست سمیت میکربی، کاهش سمیت به میزان ۷۰ درصد برای اشرشیاکلی و ۵۳/۸ درصد برای استافیلوکوکوس آرنئوس به دست آمد.

**بحث و نتیجه‌گیری:** نتایج حاصل از این مطالعه کارایی قابل‌قبول فرآیند نانو/ پرسولفات در تجزیه آنتی‌بیوتیک مترونیدازول را نشان دادند که افزایش راندمان ۶۲/۴ درصدی، کاهش سمیت میکربی، سمیت و خطرات کم‌تر محصولات حاصل از اکسیداسیون نسبت به مترونیدازول تأییدکننده کارایی بالای فرآیند می‌باشد.

### واژه‌های کلیدی:

فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، پرسولفات، نانوذر آهن صفر، مترونیدازول

## فهرست مطالب

Error! Bookmark not defined.....	<u><a href="#">فصل اول: کلیات و پیشینه تحقیق</a></u>
Error! Bookmark not defined.....	<u><a href="#">الف - بیان مسئله</a></u>
Error! Bookmark not defined.....	<u><a href="#">ب - کلیات</a></u>
Error! Bookmark not defined.....	<u><a href="#">ب - 1. اثرات آنتی بیوتیک‌ها در محیط زیست</a></u>
Error! Bookmark not defined.....	<u><a href="#">ب - 2. توصیف آنتی بیوتیک مترونیمازول</a></u>
Error! Bookmark not defined.....	<u><a href="#">ب - 3. روش‌های حذف آنتی بیوتیک‌ها</a></u>
Error! Bookmark not defined.....	<u><a href="#">ب - 3 - 1. جذب سطحی</a></u>
Error! Bookmark not defined.....	<u><a href="#">ب - 3 - 2. تبادل یون</a></u>
Error! Bookmark not defined.....	<u><a href="#">ب - 3 - 3. فیلتراسیون غشایی</a></u>
Error! Bookmark not defined.....	<u><a href="#">ب - 3 - 4. فوتولیز</a></u>
Error! Bookmark not defined.....	<u><a href="#">ب - 3 - 5. تجزیه بیولوژیکی</a></u>
Error! Bookmark not defined.....	<u><a href="#">ب - 3 - 6. تابش فرابنفش</a></u>
Error! Bookmark not defined.....	<u><a href="#">ب - 3 - 7. از ناسیون</a></u>
Error! Bookmark not defined.....	<u><a href="#">ب - 3 - 8. فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته</a></u>
Error! Bookmark not defined.....	<u><a href="#">ب - 3 - 8 - 1. فاکتورهای مؤثر در اکسیداسیون پیشرفته</a></u>
Error! Bookmark not defined.....	<u><a href="#">ب - 3 - 8 - 2. آنیون پرسولفات</a></u>
Error! Bookmark not defined.....	<u><a href="#">ب - 3 - 8 - 3. اشکال تولیدی پرسولفات</a></u>
Error! Bookmark not defined.....	<u><a href="#">ب - 3 - 8 - 4. فعال‌سازی پرسولفات</a></u>
Error! Bookmark not defined.....	<u><a href="#">ب - 3 - 8 - 4 - 1. فعال‌سازی با حرارت</a></u>
Error! Bookmark not defined.....	<u><a href="#">ب - 3 - 8 - 4 - 2. فعال‌سازی با UV</a></u>
Error! Bookmark not defined.....	<u><a href="#">ب - 3 - 8 - 4 - 3. فعال‌سازی با فلزات واسطه</a></u>
Error! Bookmark not defined.....	<u><a href="#">ب - 3 - 8 - 4 - 4. فعال‌سازی با امواج اولتراسوند</a></u>
Error! Bookmark not defined.....	<u><a href="#">ب - 3 - 8 - 4 - 5. فعال‌سازی پرسولفات با آهن صفر</a></u>
Error! Bookmark not defined.....	<u><a href="#">ب - 4. نانو تکنولوژی و نانو ذرات آهن صفر به عنوان فعال‌کننده پرسولفات</a></u>
Error! Bookmark not defined.....	<u><a href="#">ب - 5. روش‌های ساخت نانو ذرات</a></u>
Error! Bookmark not defined.....	<u><a href="#">ب - 5 - 1. انباشت الکترو شیمیایی</a></u>
Error! Bookmark not defined.....	<u><a href="#">ب - 5 - 2. آلیاژ سازی مکانیکی</a></u>

Error! Bookmark not defined.....	<u>ب - 5 - 3. فرایند آندایزینگ</u>
Error! Bookmark not defined.....	<u>ب - 5 - 4. روش سل-ژل</u>
Error! Bookmark not defined.....	<u>ب - 5 - 5. روش لیتوگرافی</u>
Error! Bookmark not defined.....	<u>ب - 5 - 6. روش رسوبدهی از فاز مایع</u>
Error! Bookmark not defined.....	<u>ب - 5 - 7. تغییر شکل پلاستیک شدید</u>
Error! Bookmark not defined.....	<u>ب - 5 - 8. روش‌های حرارتی</u>
Error! Bookmark not defined.....	<u>ب - 5 - 9. روش نوین سنتز سبز</u>
Error! Bookmark not defined.....	<u>ب - 6. روش‌های شناسایی نانو ساختارها</u>
Error! Bookmark not defined.....	<u>ب - 6 - 1. میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)</u>
Error! Bookmark not defined.....	<u>ب - 6 - 2. روش پراش اشعه ایکس (XRD)</u>
Error! Bookmark not defined.....	<u>ب - 7. زیست آزمون</u>
Error! Bookmark not defined.....	<u>ب - 7 - 1. زیست آزمون با استفاده از میکروارگانیسم‌ها</u>
Error! Bookmark not defined.....	<u>ب - 7 - 2. زیست آزمون با استفاده از دافنیا</u>
Error! Bookmark not defined.....	<u>ج - بررسی متون</u>
Error! Bookmark not defined.....	<u>د - اهداف و فرضیات</u>
Error! Bookmark not defined.....	<u>د - 1. هدف کلی</u>
Error! Bookmark not defined.....	<u>د - 2. اهداف اختصاصی</u>
Error! Bookmark not defined.....	<u>د - 3. اهداف کاربردی</u>
Error! Bookmark not defined.....	<u>د - 4. فرضیات یا سوالات تحقیق</u>
Error! Bookmark not defined.....	<b><u>فصل دوم: مواد و روش‌ها</u></b>
Error! Bookmark not defined.....	<u>الف - جامعه مورد مطالعه، نمونه‌گیری و طرح پژوهش</u>
Error! Bookmark not defined.....	<u>ب - روش کار</u>
Error! Bookmark not defined.....	<u>ب - 1. تولید نانوذره آهن صفر ظرفیتی (nZVI)</u>
Error! Bookmark not defined.....	<u>ب - 2. اندازه‌گیری مترونیدازول (MTZ)</u>
Error! Bookmark not defined.....	<u>ب - 3. بررسی تأثیر pH</u>
Error! Bookmark not defined.....	<u>ب - 4. بررسی تأثیر مقدار نانوذره nZVI</u>
Error! Bookmark not defined.....	<u>ب - 5. بررسی تأثیر غلظت پرسولفات</u>
Error! Bookmark not defined.....	<u>ب - 6. بررسی تأثیر زمان واکنش</u>
Error! Bookmark not defined.....	<u>ب - 7. بررسی تأثیر غلظت اولیه مترونیدازول</u>
Error! Bookmark not defined.....	<u>ب - 8. بررسی حد سمیت یساب تحت شرایط بهینه</u>
Error! Bookmark not defined.....	<u>ب - 8 - 1. تهیه میکرب</u>
Error! Bookmark not defined.....	<u>ب - 8 - 2. تهیه پراث</u>

Error! Bookmark not defined.....	ب – 8 – 3. کشت میکروب و انجام آزمایش
Error! Bookmark not defined.....	ب – 9. بررسی ترکیبات واسطه‌ای تحت شرایط بهینه
Error! Bookmark not defined.....	ج – ابزار جمع‌آوری اطلاعات
Error! Bookmark not defined.....	ج – 1. دستگاه کروماتوگرافی مایع با کارکرد عالی
Error! Bookmark not defined.....	ج – 2. دستگاه اسپکتر فوتومتر
Error! Bookmark not defined.....	د – مواد مورد استفاده
Error! Bookmark not defined.....	ه – متغیرها
Error! Bookmark not defined.....	و – تعریف واژگان
Error! Bookmark not defined.....	ز – تجزیه و تحلیل اطلاعات
Error! Bookmark not defined.....	ح – رعایت مسائل اخلاقی
Error! Bookmark not defined.....	<b>فصل سوم: نتایج</b>
Error! Bookmark not defined.....	الف – مقدمه
Error! Bookmark not defined.....	ب – ویژگی‌های نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی سنتز شده
Error! Bookmark not defined.....	ب – 1. تصویر TEM برای nZVI
Error! Bookmark not defined.....	ب – 2. تعیین طیف FTIR برای nZVI
Error! Bookmark not defined.....	ب – 3. تعیین طیف XRD برای nZVI
Error! Bookmark not defined.....	ب – 4. تصویر FESEM برای nZVI
Error! Bookmark not defined.....	ج – منحنی کالیبراسیون دستگاه HPLC
Error! Bookmark not defined.....	د- تأثیر pH بر کارایی فرایند
Error! Bookmark not defined.....	ه- تأثیر تغییرات زمان بر کارایی فرایند
Error! Bookmark not defined.....	و- بررسی تأثیر دوز نانو ذره nZVI
Error! Bookmark not defined.....	ز- بررسی تأثیر غلظت پرسولفات
Error! Bookmark not defined.....	ح- بررسی تأثیر غلظت اولیه متریال نانو
Error! Bookmark not defined.....	ط - هم‌افزایی تجزیه در فرایند PS/nZVI
Error! Bookmark not defined.....	ی - نتایج تست سمیت
Error! Bookmark not defined.....	ک – نتایج بررسی مواد واسطه‌ای تشکیل شده
Error! Bookmark not defined.....	<b>فصل چهارم: بحث و تفسیر نتایج</b>
Error! Bookmark not defined.....	الف – بحث
Error! Bookmark not defined.....	الف – 1. مقدمه
Error! Bookmark not defined.....	الف – 2. بررسی تأثیر pH بر روی راندمان فرایند PS/nZVI
Error! Bookmark not defined.....	الف – 3. بررسی تأثیر مقدار کاتالیز بر روی راندمان فرایند PS/nZVI
Error! Bookmark not defined.....	الف – 4. بررسی تأثیر غلظت اکسیدان بر روی راندمان فرایند PS/nZVI



الف – 5. بررسی تأثیر زمان بر روی راندمان فرآیند PS/nZVI.....	Error! Bookmark not defined.
الف – 6. بررسی تأثیر غلظت اولیه مترونیدازول بر روی راندمان فرآیند PS/nZVI .....	Error! Bookmark not defined.
الف – 7. بررسی اثر سینرژیستی کاتالیزت و اکسیدان بر روی راندمان فرآیند PS/nZVI ...	Error! Bookmark not defined.
الف – 8. بررسی حد سمیت تحت شرایط بهینه انجام فرآیند PS/nZVI .....	Error! Bookmark not defined.
الف – 9. بررسی مواد واسطه تشکیل شده تحت شرایط بهینه انجام فرآیند PS/nZVI .....	Error! Bookmark not defined.
ب – نتیجه‌گیری .....	Error! Bookmark not defined.
ج – پیشنهادات .....	Error! Bookmark not defined.
د – سیاست‌گذاری .....	Error! Bookmark not defined.
فصل پنجم: منابع .....	Error! Bookmark not defined.

## فهرست جداول

جدول 1-1	خصوصیات فیزیکی و شیمیایی مترونیدازول	Error! Bookmark not defined.
جدول 2-1	میزان حلالیت ترکیبات پرسولفات	Error! Bookmark not defined.
جدول 3-1	مقایسه قابلیت اکسیدکنندگی عوامل اکسیدان	Error! Bookmark not defined.
جدول 1-2	جامعه آماری و روش تعیین حجم نمونه	Error! Bookmark not defined.
جدول 2-2	مواد و وسایل مورد استفاده	Error! Bookmark not defined.
جدول 3-2	متغیرهای مورد مطالعه	Error! Bookmark not defined.
جدول 1-3	ترکیبات و گروه های عاملی نانوذرات آهن صفر ظرفیتی قبل و بعد از فرآیند حاصل از طیف FTIR	Error! ..... Bookmark not defined.
جدول 2-3	درصد بازدارندگی از رشد (GI%) محلول ورودی و خروجی از رآکتور	Error! Bookmark not defined.
جدول 3-3	مشخصات و نوع ترکیبات حاصل از اکسیداسیون مترونیدازول	Error! Bookmark not defined.

## فهرست اشکال

شکل 1-1 مسیرهای احتمالی ورود ترکیبات مختلف دارویی به منابع آب	Error! Bookmark not defined.
شکل 2-1 ساختار شیمیایی ترکیبات پرسولفات	Error! Bookmark not defined.
شکل 3-1 برهمکنش پرتوی الکترونی و نمونه	Error! Bookmark not defined.
شکل 4-1 نمونه طیف XRD	Error! Bookmark not defined.
شکل 1-2 فلوجارت مراحل انجام کار	Error! Bookmark not defined.
شکل 2-2 کلنی استافیلوکوکس روی نوترینت آگار و کلنی اشرشیاکلی روی EMB آگار	Error! Bookmark not defined.
شکل 3-2 محیط کشت لاکتوز براث توزیع شده در لوله های آزمایش	Error! Bookmark not defined.
شکل 1-3 تصویر TEM از nZVI	Error! Bookmark not defined.
شکل 2-3 طیف FTIR برای nZVI قبل و بعد از فرآیند	Error! Bookmark not defined.
شکل 3-3 طیف XRD برای nZVI قبل و بعد از فرآیند	Error! Bookmark not defined.
شکل 4-3 تصویر FESEM برای nZVI قبل و بعد از فرآیند	Error! Bookmark not defined.

## فهرست نمودارها

نمودار 1-3 نمودار کالیبراسیون دستگاه HPLC	Error! Bookmark not defined.
نمودار 2-3 نمونه‌ای از کروماتوگرام دستگاه HPLC	Error! Bookmark not defined.
نمودار 3-3 تأثیر pH اولیه بر حذف مترونیدازول	Error! Bookmark not defined.
نمودار 4-3 تأثیر مدت زمان انجام واکنش بر فرآیند حذف مترونیدازول	Error! Bookmark not defined.
نمودار 5-3 تأثیر مقدار نانو ذرات بر فرآیند حذف مترونیدازول	Error! Bookmark not defined.
نمودار 6-3 تأثیر غلظت پرسولفات بر فرآیند حذف مترونیدازول	Error! Bookmark not defined.
نمودار 7-3 تأثیر غلظت اولیه مترونیدازول بر انجام فرآیند	Error! Bookmark not defined.
نمودار 8-3 کارایی حذف پارامترهای مؤثر در فرآیند به‌صورت مجزا و ترکیبی در شرایط بهینه	Error! Bookmark not defined.
نمودار 9-3 روند رشد باکتری اشرشیاکلی در آزمون سمیت	Error! Bookmark not defined.
نمودار 10-3 روند رشد باکتری استافیلوکوکوس آرنوس در آزمون سمیت	Error! Bookmark not defined.
نمودار 11-3 کروماتوگرام حاصل از دستگاه LC-MS برای پساب خروجی راکتور در شرایط بهینه	Error! Bookmark not defined.
نمودار 12-3 پیک جرم‌های داخل نمونه پساب خروجی راکتور در شرایط بهینه حاصل از دستگاه LC-MS	Error! ..... Bookmark not defined.

## لیست علائم اختصاری

<b>AOP<sub>s</sub></b> : Advanced Oxidation Processes	<b>GI</b> : Growth Inhibition
<b>AAS</b> : Atomic Absorption Spectrometer	<b>HPLC</b> : High Performance Liquid Chromatography
<b>AFM</b> : Atomic Force Microscopy	<b>IARC</b> : International Agency for Research on Cancer
<b>ATCC</b> : American Type Culture Collection	<b>ICP</b> : Inductively Coupled Plasma
<b>AES</b> : Auger Electron Spectroscopy	<b>ICP_MS</b> : Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
<b>BET</b> : Brunauer Emmett Teller	<b>ISCO</b> : In-Situ Chemical Oxidation
<b>BOD</b> : Biochemical Oxygen Demand	<b>JCPDS</b> : Joint Committee on Powder Diffraction Standards
<b>BC</b> : BioChar	<b>KPS</b> : Kalium (potassium) PerSulfate
<b>COD</b> : Chemical Oxygen Demand	<b>LC-MS</b> : Liquid Chromatography–Mass Spectrometry
<b>CIP</b> : Ciprofloxacin	<b>LEED</b> : Low Energy Electron Diffraction
<b>DNA</b> : DeoxyriboNucleic Acid	<b>MF</b> : Magnetic Force Microscopy
<b>DOC</b> : Dissolved Organic Carbon	<b>MTZ</b> : Metronidazole
<b>DLS</b> : Dynamic Light Scattering	<b>NF</b> : NanoFiltration
<b>E.coli</b> : Escherichia coli	<b>nZVI</b> : nano Zero-Valent Iron
<b>EMB</b> : Eosin Methylene Blue	
<b>FESEM</b> : Field Emission Scanning Electron Microscopy	
<b>FT-IR</b> : Fourier Transform-InfraRed spectroscopy	

**OD<sub>600S</sub>:** Optical Density <sub>600 SAMPLE</sub>

**OD<sub>600B</sub>:** Optical Density <sub>600 BLANK</sub>

**OTC:** OxyTetraCycline

**PS:** PerSulfate

**RO:** Reverse Osmosis

**SAXS:** Small-Angle X-ray Scattering

**S. aureus:** Staphylococcus aureus

**SEM:** Scanning Electron Microscope

**SLS:** Static Light Scattering

**SNOM:** Scanning Near-field Optical Microscopy

**SPM:** Scanning Probe Microscopy

**STM:** Scanning Tunneling Microscopy

**TCE:** TriChloroEthylene

**TCS:** Triclosan

**TEM:** Transmission Electron Microscopy

**TOC:** Total Organic Carbon

**TSS:** Total Suspended Solids

**US:** UltraSound

**UPS:** Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy

**VSM:** Vibrating Sample Magnetometer

**XPS:** X-ray Photoelectron Spectroscopy

**XRD:** X-Ray Diffraction

**XRF:** X-Ray Fluorescence

**XRR:** X-Ray Reflectometry